

Fisicoquímica II- Módulo de estructura y propiedades moleculares.

Bolilla 3: Fundamentos de la Espectroscopía a nivel atómico y molecular.

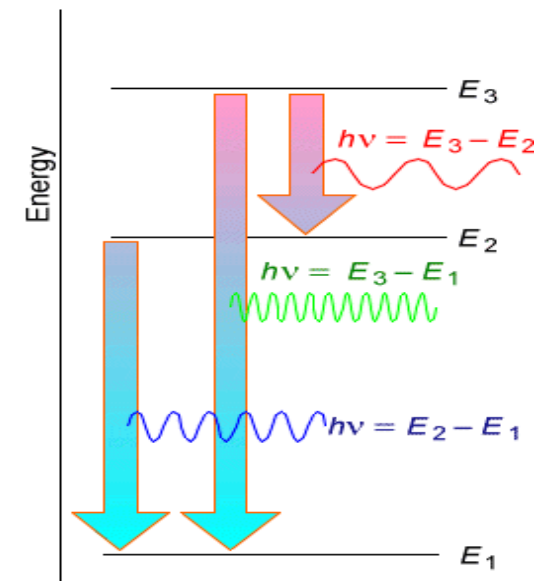
3.1 Definiciones Fundamentales

Espectroscopía:

- * Estudia la **interacción** entre la **radiación electromagnética** y la materia.
- * Permite obtener información detallada sobre la **identidad**, **estructura** y **niveles de energía** de una especie química.
- * Cada **señal** observada corresponde a una **transición** entre niveles de energía diferente, por lo tanto a un cambio de estado cuántico = ΔE

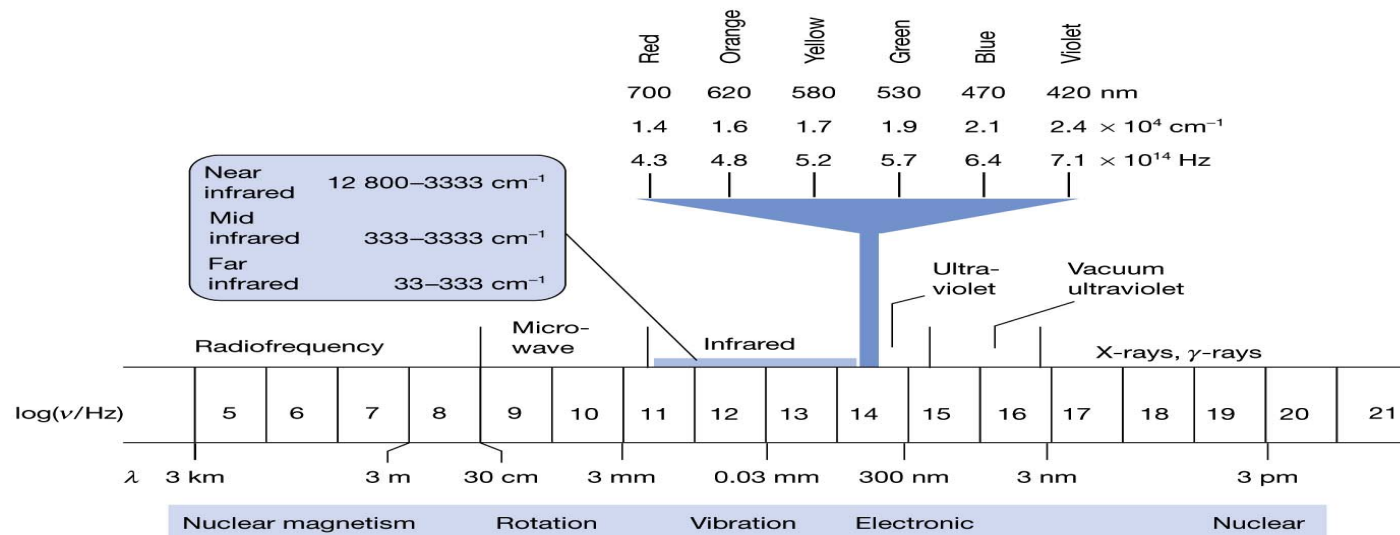
$$\Delta E = |E_f - E_i| = h\nu$$

ν es la frecuencia de la radiación absorbida o emitida en el proceso (condición de frecuencia de Bohr).



Tipos de Espectroscopía:

Dado que las energía atómicas y moleculares están cuantizadas, las frecuencias correspondientes solo asumirán determinados valores en distintas regiones del espectro electromagnético.



Tipo de transición región del espectro

electrónica

ultravioleta-visible (UV)

vibracional

infra-rojo (IR)

rotacional

microondas (MW)

spin electrónico

microondas lejano (EPR)

spin nuclear

radiofrecuencias (NMR)

Tipos de Espectroscopía:

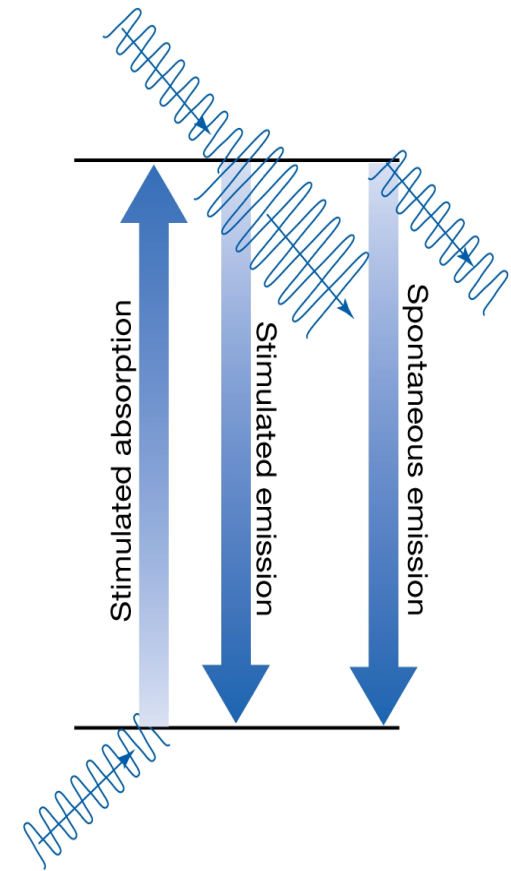
El estado final en la transición puede tener menor o mayor energía que el de partida. Esto da origen a dos tipos de procesos diferentes:

Absorción $E_f > E_i$

El sistema pasa de un estado de menor energía a uno de mayor energía absorbiendo un fotón.

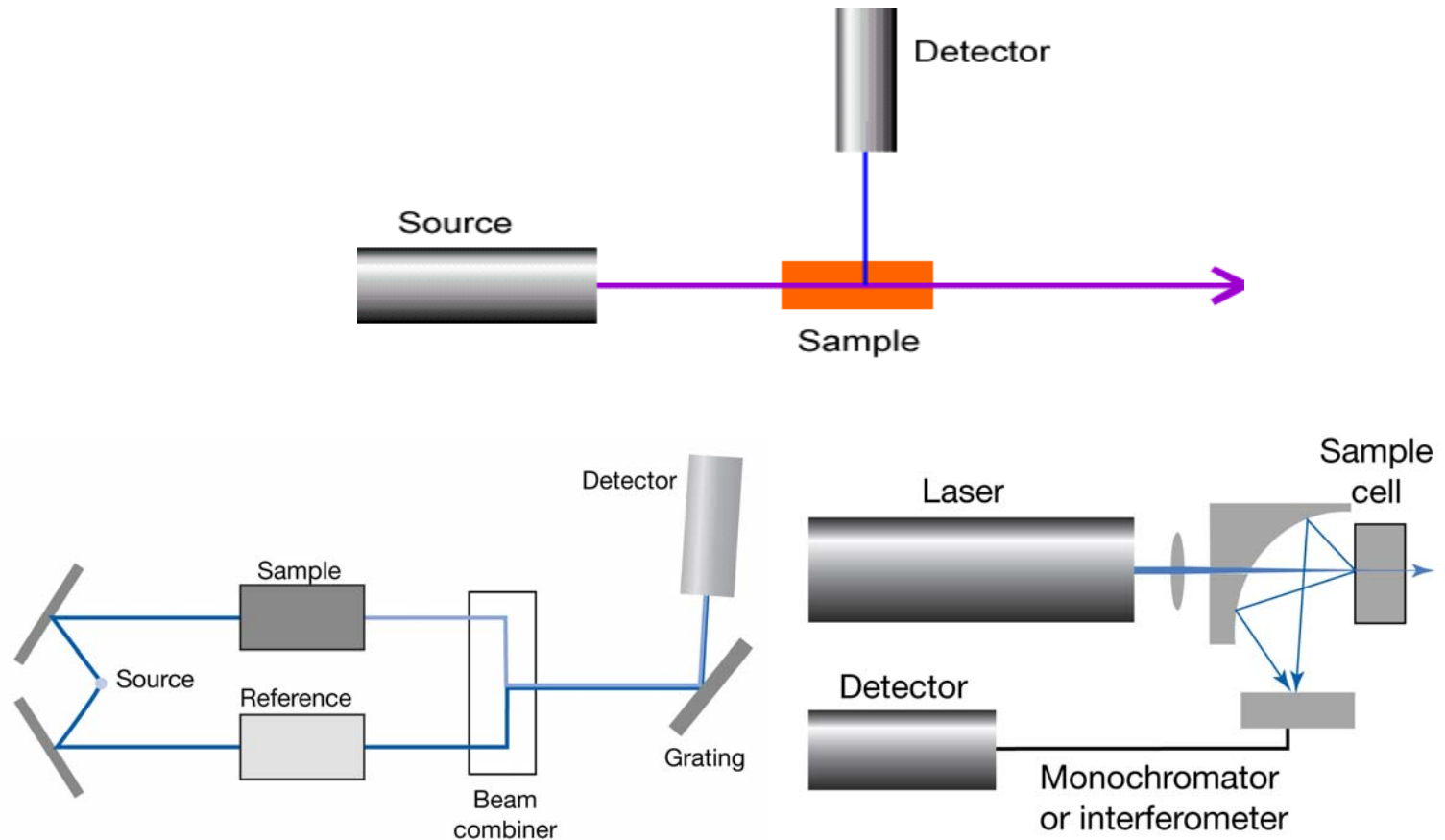
Emisión $E_f < E_i$

El sistema pasa de un estado de mayor energía a uno de menor energía emitiendo un fotón. La emisión puede ser **espontánea** o **estimulada por la radiación**.

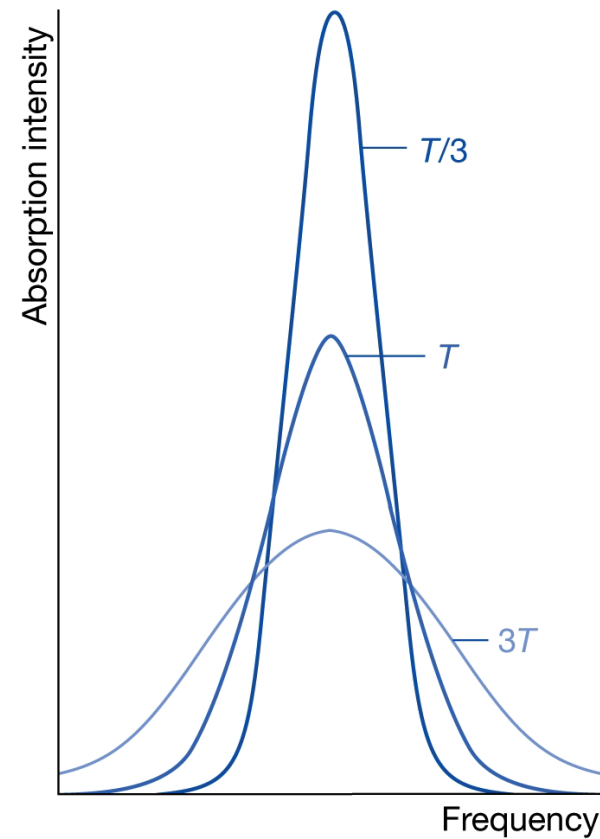
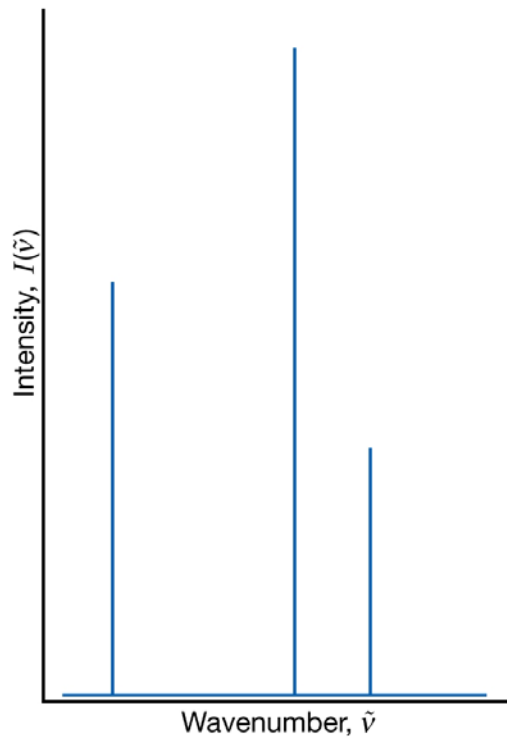


Instrumentos de medida: espectrometros:

Poseen una estructura básica, pero el diseño particular varía de caso a caso. La mayor parte de las aplicaciones prácticas se basan en espectros de absorción.



Espectro: es el registro de las bandas de absorción o emisión específicas de una sustancia en función de la variación de la **frecuencia** de la radiación (o su longitud de onda, o número de onda). Un elemento importante a considerar es el relativo a la **intensidad** de la banda.



Espectroscopía Raman: dispersión de la luz.

En este caso, los niveles de energía se exploran a través del examen de las frecuencias presentes en la **radiación dispersa** por las moléculas (**scattering**).

El diseño experimental es diferente en este caso: un haz monocromático (en general en la región del visible) pasa a través de la muestra y se monitorea la radiación dispersa sobre el eje perpendicular a la muestra. Los corrimientos en ν son pequeños y las señales de **baja intensidad**.

Una parte de los fotones ($1/10^7$) choca con las moléculas, les entrega parte de su energía y emerge con energía menor (y por tanto **frecuencia menor**). Este tipo de radiación se conoce con el nombre de **Radiación Stokes**.

Algunos fotones incidentes pueden por el contrario absorber energía de las moléculas (si éstas están en un estado excitado) y emerger con una **frecuencia mayor**. Este tipo de radiación se conoce con el nombre de **Radiación anti-Stokes**.

Intensidad de la radiación emitida o absorbida.

En cursos previos se estudió la Ley de Lambert-Beer.

$$\log \frac{I}{I_0} = \log T = -\varepsilon [J] l = -A$$

I, I_0 = intensidad de la radiación luego y antes de pasar por la muestra de longitud l . La relación T entre ambos valores se llama **transmitancia**. A representa por su parte la **absorbancia** de la muestra.

ε = **coeficiente de absorción molar** (depende de la frec. de la radiación incidente y es máxima en un máximo de λ)

J = **concentración** de la muestra

Esta relación empírica implica que la **intensidad** de la radiación electromagnética transmitida a través de una muestra a un número de onda dado, **decrece** exponencialmente con el grosor de la muestra y su concentración.

Es posible obtener información más detallada sobre los elementos microscópicos que determinan la intensidad de una señal espectral.

Intensidad de la radiación emitida o absorbida.

Coefficientes de Einstein.

Para estudiar como varía la intensidad de las líneas espectrales, debemos analizar su dependencia con la **población de los estados moleculares** y la **fuerza de la interacción** de las moléculas con el campo electromagnético.

Einstein distingue un proceso de **absorción estimulada** en el que la transición ocurre de un estado de menor energía a uno de mayor por oscilación del campo electromagnético de la radiación a la frecuencia de la transición.

Cuanto más intensa la radiación, mayor será la velocidad de transición y más intensa la absorción.

$w = \frac{dP}{dt}$ de cada molécula en el estado superior. $w = B \rho$ es la velocidad de encontrar la radiación de longitud de onda λ en el estado superior. **B** es el **coeficiente de Absorción estimulada de Einstein.**

ρ es la densidad de energía de la radiación a la frecuencia de transición.

si la molécula es expuesta a la radiación de un cuerpo negro a T, ρ viene dada por la expresión de Planck

$$\rho = \frac{8 \pi h \nu^3}{c^3} x \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

La velocidad total de absorción W será igual al producto de w (vel. de transición) por el número de moléculas N.

$$W = Nw$$

Análogamente Einstein distinguió la emisión estimulada por radiación, y escribió su velocidad como:

$$w' = B' \rho$$

Finalmente notó que un estado excitado puede emitir radiación pasando a un estado más bajo de energía a través de un proceso de emisión espontánea que no depende de la intensidad de la radiación presente.

$$w' = A + B' \rho$$

Donde **A** es el **coeficiente de emisión espontánea** de Einstein.

La velocidad total de emisión **W** será

$$W' = N' w = N' (A + B' \rho)$$

siendo **N'** el número de moléculas en el estado superior. Siendo posible demostrar que:

$$A = \frac{8 \pi h \nu^3}{c^3} B$$

$$B' = B$$

Lo anterior muestra que la importancia de la emisión espontánea aumenta con el cubo de la frecuencia de la radiación.

La igualdad entre los coeficientes de absorción y emisión estimulada provoca que si 2 estados tienen igual población, la velocidad de emisión estimulada entre ellos sea igual a la de absorción estimulada.

Para el caso de las relativamente bajas frecuencias observadas en los procesos rotacionales y vibracionales, la emisión espontánea puede ser casi ignorada.

En ese caso, la velocidad neta de absorción estará dada por

y si $W_{neta} = NB\rho - N'B'\rho = (N - N')B\rho$
(re

$$\frac{N}{N'} = e^{-h\nu/kT}$$

Note que por ej., a $T= 25^{\circ}\text{C}$ las relaciones entre las poblaciones de 2 niveles separados por

a) 10.000 cm^{-1}

a) 14.4×10^{-21}

b) 1000 cm^{-1} son

b) 0.0082

y c) 1.0 cm^{-1}

c) 0.99

La separación entre **estados electrónicos** es del orden de 10^4 cm^{-1} volviendo despreciable la población de estados excitados. Las **absorciones** electrónicas ocurrirán desde el estado fundamental y la emisión estimulada será despreciable.

La separación entre **niveles vibracionales** es del orden de **500-4000 cm^{-1}** : las principales transiciones se dan desde el estado fundamental y la emisión estimulada contribuye poco.

En el caso **rotacional**, vale **1-100 cm^{-1}** y muchos estados están ocupados a $T\text{ amb.}$: la **emisión** estimulada es **importante**.

Reglas de Selección

Existen **transiciones prohibidas** (baja probabilidad de ocurrir e intensidad nula) y **permitidas** (alta probabilidad de ocurrir e intensidad distinta de cero).

Las **reglas de selección** nos permiten identificar ambos tipos de transiciones *a priori*, y determinar así la forma de un espectro molecular.

La idea fundamental es que para que una molécula pueda interaccionar con un campo electromagnético absorbiendo o emitiendo radiación de frecuencia ν , la misma debe tener un dipolo transitorio oscilando a esa misma frecuencia.

En mecánica cuántica ese **momento dipolar de transición** que relaciona las funciones de onda del estado inicial y final es definido como:

$$\mu_{fi} = \int \psi_f^* \mu \psi_i d\tau$$

El valor del dipolo de transición da una idea del grado de reorganización de carga que acompaña a una transición.

Una transición será activa (permitida) si la **reorganización de carga** correspondiente a la transición es **dipolar**.

El coeficiente de absorción estimulada (y emisión) y por tanto la **intensidad** de la transición, son **proporcionales al cuadrado del momento dipolar de transición**.

$$B = \frac{|\mu_{fi}|^2}{6 \varepsilon_0 \hbar^2}$$

Entonces la intensidad es proporcional a $|\mu_{fi}|^2$ si $\mu_{fi} \neq 0$.

Regla de selección general (gross)

Especifica que características generales debe tener una molécula para ser **activa** en un tipo particular de espectroscopía.

Ej: una molécula será **activa en microondas**, solo si el momento dipolar de transición rotacional es no nulo. Esto implica que la **molécula** debe tener **momento dipolar permanente no nulo**.

Reglas de selección específica

Una vez determinado si una molécula puede o no ser activa, existe la posibilidad que algunas transiciones específicas sean prohibidas. No todos los cambios de número cuántico permitirán que se conserve el momento angular total del sistema durante la transición, siendo las transiciones prohibidas cuando esta conservación no se cumple.

Ej: en espectroscopía de **microondas**, solo las transiciones con $\Delta l = \pm 1$ serán permitidas.